



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

REC'D 19 SEP 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02014418.4

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02014418.4  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 28.06.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Lofo High Tech Film GmbH  
Weidstrasse 2  
79576 Weil am Rhein  
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Tiefgezogene Membranen aus Polyarylat-Giessfolien

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C08J/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Membranen aus Polyarylat-Giessfolien (PAR-Giessfolien), insbesondere deren Verwendung als tiefgezogene Mikrofon- oder Lautsprecher-  
5 membran, sowie die entsprechenden PAR-Giessfolien, Giesslösungen zur Herstellung der PAR-Giessfolien, Verfahren zur Herstellung von tiefgezogene Mikrofon- oder Lautsprechermembranen und Verfahren zur Herstellung der PAR-Folien.

Für die Herstellung von kleinen Membranen mit einem Durchmesser von bis zu ca.  
10 10 cm für akustische Anwendungen (Signalwandler) zum Einsatz in mobilen Geräten wie Mikrofonen, Mobiltelefonen, Laptops, Personal Digital Assistants (PDAs), Kopfhörern, oder als Signalgeber z.B. in der Autoindustrie, werden bislang Polymerfolien u.a. aus Polycarbonaten (PC), Polyester (PET, PEN), Polyethersulfonen (PES) und Polyetherimiden (PEI) verwendet. Um die schwingende Masse zu reduzieren, eine  
15 exakte Ausbildung von Prägestrukturen beim Tiefziehen zu gewährleisten und eine weitere Miniaturisierung zu ermöglichen, sollen die Folien möglichst dünn sein. Folien aus den genannten Kunststoffen sind mechanisch sehr widerstandsfähig, haben aber den Nachteil, dass sie bei der Verwendung als Lautsprechermembranen einen „metallischen“ Klang erzeugen oder sich für die Ausbildung komplizierterer Prägestrukturen  
20 nicht ausreichend verformen lassen. Analog werden Musik- und/oder Sprachsignale bei der Wandlung in elektrische Signale nachteilig verändert.

Die Herstellung von kleinen Mikrofon- und Lautsprechermembranen in den genannten Anwendungsbereichen erfolgt üblicherweise im Tiefziehverfahren. Hierbei wird die  
25 Folie zum Erweichen vor dem Tiefziehen aufgeheizt, beispielsweise durch Bestrahlung mit Infrarotlicht (IR). Eine gleichmässige Erwärmung und daraus resultierend eine gleichmässige Erweichung besonders dünner Folien vor dem Tiefziehprozess ist technisch umso schwerer beherrschbar, je anisotroper die Folie ist. Giessfolien sind deutlich isotroper als gereckte, wie beispielsweise blasextrudierte Folien. Folien aus  
30 extrudiertem PC, Polyethylnaphthalat (PEN) oder Polyethylenterephthalat (PET) neigen zu mehr oder weniger starken Verformungen und/oder zur Schrumpfung, da sich während des Aufheizens die durch das Recken aufgebaute innere Spannung teilweise wieder abbaut. Besonders geeignet für die genannten Anwendungsbereiche sind dünne Giessfolien, die weniger innere Spannungen aufweisen als gereckte Folien und sich

gleichmässiger tiefziehen lassen. Speziell bei PET und PEN ist aber die Herstellung von Giessfolien wegen der schlechten Löslichkeit dieser Polymere nicht möglich.

5 Aufgabe der Erfindung war es, Folien für die Herstellung von Membranen für akustische Anwendungen bereitzustellen. Diese Membranen sollen darüber hinaus eine gute Sprachverständlichkeit und die Wiedergabe von Musik in guter Qualität und ausreichender Lautstärke ermöglichen und eine hohe mechanische Stabilität bei hoher Temperatur aufweisen.

10 Wegen der hohen Qualitätsanforderungen, besonders an kleine Membranen für akustische Anwendungen, sollten sich auch sehr dünne Folien gleichmässig mit IR erwärmen und problemlos tiefziehen lassen.

15 Bislang wurden im optischen Bereich ausschliesslich ungefärbte PAR-Giessfolien verwendet, die sich bekanntermassen durch sehr gute optische isotrope Eigenschaften und hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnen (EP-A-0488221, JP-A-08/122526, JP-A-08/134336 und JP-A-08/269214).

20 Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass Membranen aus PAR-Giessfolien deutlich bessere akustische Eigenschaften haben als beispielsweise aus PC- oder PEI-Folien hergestellte Membranen.

25 Weiterhin wurde gefunden, dass PAR-Giessfolien einen hohen Dämpfungsfaktor und weitgehend lineare akustische Eigenschaften über einen grossen Frequenz- und Lautstärkebereich aufweisen und sich deshalb für akustische Anwendungen nutzen lassen. Membranen aus PAR-Giessfolien weisen ein hervorragendes Ein- und Ausschwingverhalten und ein gleichmässiges Schwingungsverhalten über einen grossen Frequenz- und Lautstärkebereich auf und ermöglichen eine gute Sprachverständlichkeit.

30 Es wurde gefunden, dass sich gefärbte PAR-Giessfolien sehr gleichmässig erwärmen und tiefziehen lassen und sich daher besonders gut für die Herstellung von kleinen Membranen eignen.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich der Zusatz von Farbstoffen oder von nicht-

3

ionischen Tensiden günstig auf störende thixotrope Eigenschaften der PAR-Giesslösungen auswirkt. Hierdurch vereinfachen sich die technischen Massnahmen vor und während des Giessvorganges erheblich und das Giessverfahren kann gesamthaft entscheidend verbessert werden.

5

Fertig geformte Membranen aus PAR haben gegenüber solchen aus PC eine erhöhte Temperaturbeständigkeit. Membranen aus PAR-Giessfolien sind wegen ihrer geringen Schrumpfnegung und Formstabilität bei erhöhter Temperatur gegenüber Membranen aus extrudierten PC-, PEI-, PEN-, PES- oder PET-Folien überlegen. Weiterhin lassen sich aus PAR-Folien Membranen mit komplizierteren Geometrien herstellen als mit extrudierten und gereckten Folien, beispielsweise aus PC, PEI oder PEN.

10

Wegen ihrer hohen Isotropie werden PAR-Giessfolien, vorzugsweise als ungereckte Folien zur Membranherstellung eingesetzt. Die erfindungsgemässen PAR-Giessfolien können aber gegebenenfalls vor der Membranherstellung auch mono- oder biaxial gereckt werden.

15

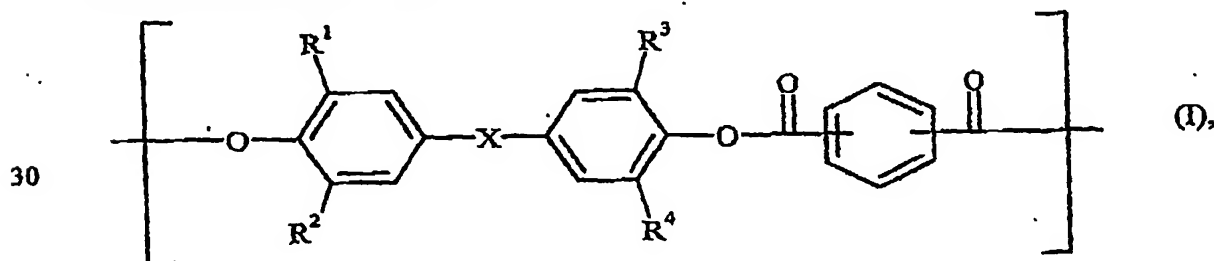
Darüber hinaus sind aus PAR hergestellte Membranen bereits ohne Additive, die Einflüsse auf das Schwingungsverhalten haben können, schwer entflammbar.

20

Es wurde auch gefunden, dass Membranen aus PAR-Folien eine erhöhte Beständigkeit gegen Feuchtigkeit aufweisen.

25

Gemäss Anspruch 1 werden tiefgezogene Membranen für akustische Anwendungen hergestellt aus PAR-Giessfolien, mindestens enthaltend ein Polyarylat mit einer Struktureinheit der Formel



worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy oder Halogen sind und

X eine Gruppe eine Formel  $-CR^5R^6-$  repräsentiert, wobei  $R^5$  und  $R^6$  jeweils unabhängig  
5 voneinander Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy, Phenyl oder Halogen sind.

In einer bevorzugten Ausführung sind  $R^1 = R^2$  und  $R^3 = R^4$  und repräsentieren unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführung sind  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$  und repräsentieren Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung repräsentieren  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander  $C_{1-4}$ -Alkyl. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind

15  $R^5 = R^6 = \text{Methyl}$ .

Ein Polyarylat mit  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Wasserstoff}$  und  $R^5 = R^6 = \text{Methyl}$  kann beispielsweise von UNITIKA CHEMICAL K.K. (UNITIKA), 3-11, Chikkoshin-machi, Sakai-shi, Osaka 592, Japan unter der Bezeichnung „U-Polymer 100“ bezogen werden.

20 Seine Molmasse liegt im Bereich von 10.000–150.000.

Die erfindungsgemässen Membranen können eine Stärke von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 5 bis 100  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 10 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen.

25 Erfindungsgemäss eignen sich PAR-Folien wegen ihrer ausgezeichneten Dämpfungseigenschaften (internal loss) besonders gut für die Herstellung von tiefgezogenen Membranen als Schallwandler für akustische Anwendungen, vorzugsweise als Mikrofon- und/oder Lautsprechermembranen. Sie weisen weniger „metallische“ Klangeigenschaften auf als bekannte Membranen aus anderen Polymeren.

30

Die mechanische Belastbarkeit der erfindungsgemässen PAR-Membranen gegenüber PC-Membranen ist deutlich verbessert und führt bei elektrischer Ansteuerung mit gleicher Nennleistung bei erhöhter Temperatur zu einer wesentlich längeren Lebensdauer.

## 5

Die erfindungsgemässen tiefgezogenen PAR-Membranen eignen sich besonders bei hohen Anforderungen an Sprachverständlichkeit, wie beispielsweise beim Einsatz als Mikrofon- und Lautsprechermembranen in Mikrofonkapseln, Mobiltelefonen, Freisprechanlagen, Funkgeräten, Hörgeräten, Kopfhörern, Kleinstradios, Computern und PDAs. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Verwendung als Signalgeber.

Giesslösungen aus PAR der Formel (I) gemäss Anspruch 1 in Methylenchlorid weisen eine starke Thixotropie auf und können nur schlecht zur Giessfolienherstellung verwendet werden. Es müssen umfangreiche Vorkehrungen zur Vermeidung von „toten Winkeln“ und zur Gewährleistung von ständiger Bewegung getroffen werden, damit sich die Giesslösungen nicht in der Giessapparatur oder dem Fördersystem gelartig verfestigen.

Überraschend hat sich gezeigt, dass ein Zusatz eines Farbstoffes wie beispielsweise „C.I. Solvent Yellow 93“ zu den genannten Giesslösungen als Anti-Thixotropiemittel wirkt. Weitere Prüfungen haben gezeigt, dass ein nicht-ionisches Polyol-Tensid, beispielsweise ein Poly(ethylenglykol)-Poly(propylenglykol)-Block-Copolymer, erhältlich unter dem Handelsnamen Pluronic PE 6800 von BASF oder Synperonic® F86 pract. von SERVA, das Bestandteil von „C.I. Solvent Yellow 93“ ist, den gleichen Effekt auch allein bewirkt. Giesslösungen, welchen ein entsprechendes nicht-ionisches Polyol-Tensid zugesetzt wurde, weisen keine thixotropen Eigenschaften mehr auf und vereinfachen dadurch erheblich den Giessprozess. Bei produktionsbedingten Stillständen im Fördersystem, der Filter- oder Giessvorrichtung kann sich nach Zusatz von „C.I. Solvent Yellow 93“ oder eines nicht-ionischen Polyol-Tensids zu PAR-Giesslösungen das PAR nicht mehr gelartig verfestigen. Die erfindungsgemässen gebrauchsfertigen Giesslösungen sind wochenlang ohne Eindickungen lagerfähig. Ohne den Tensidzusatz büssen die PAR-Giesslösungen ihre Gebrauchsfähigkeit bereits nach wenigen Stunden ein.

Der Farbstoff „C.I. Solvent Yellow 93“ mit der „Color Index Constitution No. 48160“ ist beispielsweise unter dem Handelsnamen „Transparent yellow 3G“ erhältlich von BAYER, oder KUNSHAN FAR EAST CHEMICAL COMPANY, Ltd., South of Bingxi Town, Kunshan, Jiangsu 215334, PR China, oder CHINA CHEMICALS, Luxun Mansion 12 Fl./ Suite G, 568 Ou Yang Road, Shanghai 200081, PR China oder HONGMENT CHEMICALS

LIMITED, Xinzhubuayuan 32-203, Ningxi Rd. Zhuhai, China.

Der äquivalente Farbstoff „BASF Thermoplast yellow 104“ ist erhältlich von der BASF oder als „Solvent yellow 202“ von ZHUHAI SKYHIGH CHEMICALS Co., Ltd., 20/F., Everbright International Trade Centre, Zhuhai City, Guangdong Province, PR China.

5

Erfindungsgemässe PAR-Giessfolien enthalten ein nicht-ionisches Tensid und/oder einen Farbstoff, bevorzugt einen Farbstoff wie beispielsweise „C.I. Solvent Yellow 93“ oder „Solvent yellow 202“. In einer besonders bevorzugten Ausführung enthalten sie „C.I. Solvent Yellow 93“.

10

Der Farbstoff ermöglicht auch eine gleichmässige Wärmeaufnahme und Erweichung im Tiefziehprozess. Der Farbstoff kann ein nicht-ionisches Polyol-Tensid als löslichen Träger enthalten und beispielsweise in Aceton, Butylacetat oder Methylenchlorid gelöst werden.

15

Bevorzugt wird einer Polyarylatlösung der Farbstoff als Lösung in Methylenchlorid bis zur gewünschten Menge zudosiert. In einer weiteren bevorzugten Ausführung wird der Farbstoff bereits in dem als Lösungsmittel für die Herstellung der PAR-Giesslösungen verwendeten Methylenchlorid gelöst.

20

Allgemein werden unter Polyol-Tensiden nicht-ionische wasserlösliche Polyoxyalkylene wie Poly(ethylenoxid) oder Poly(ethylenglykol) (PEO), Poly(propylenoxid) oder Poly(propylenglykol) (PPO) und Poly(tetramethylenoxid) (PTMO) mit der gemeinsamen Struktureinheit  $-\text{[(CH}_2\text{)}_x\text{-CHR-O]}-$  worin (i)  $\text{R} = \text{H}$ ,  $x = 1$  (Poly(ethylenglykol), (PEO)); (ii)  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $x = 1$  (Poly(propylenglykol), (PPO)); oder (iii)  $\text{R} = \text{H}$ ,  $x = 3$  (Poly(tetramethylenoxid), (PTMO)) sein kann. Neben PEO-, PPO- und PTMO-Homopolymeren werden unter Polyol-Tensiden auch deren Copolymere, insbesondere Block-Copolymere und/oder Polymergemische davon, mit einem mittleren Molekulargewicht unter 20.000 verstanden.

25

30

Durch den Zusatz des nicht-ionischen Polyol-Tensids werden die thixotropen Eigenschaften der PAR-Giesslösungen eliminiert. Die genannten Tenside können weitere Zusätze wie beispielsweise Farbstoffe oder  $\text{TiO}_2$  enthalten.

Erfindungsgemässe PAR-Giessfolien enthalten mindestens ein nicht-ionisches Tensid,



7.

ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol) und Poly(tetramethylenoxid), wobei die genannten Tenside als Homopolymer, Copolymer, Block-Copolymer oder als Gemisch verwendet werden können.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführung enthalten erfindungsgemässe PAR-Giessfolien mindestens ein Polyethylen-Polypropylen-Block-Copolymer mit einem mittleren Molgewicht von 6.000 bis 10.000.

- 10 In der Beschreibung, den Beispielen und Ansprüchen sind alle %-Angaben als Gewichtsprocente zu verstehen.  
%-Angaben bei Polyarylatmengen sind als Gewichtsprocente bezogen auf das Gesamtgewicht zu verstehen.  
%-Angaben bei Farbstoff- und Tensidmengen sind als Gewichtsprocente bezogen auf den Feststoffanteil zu verstehen.

- 15 Erfindungsgemässe PAR-Giessfolien enthalten PAR der Formel (I) gemäss Anspruch 1, und ein nicht-ionisches Polyol-Tensid in einer Menge von 0,001 bis 2 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,15 % und/oder einen Farbstoff in einer Menge von 0,001 bis 2 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,15 %. Der Farbstoff  
20 ermöglicht nach Erwärmung der Folie mit IR eine gute Verarbeitbarkeit im Tiefziehprozess.

- Für eine gleichmässige Erwärmung reicht bereits eine Menge von 0,01 % des handelsüblichen Farbstoffes „C.I. Solvent Yellow 93“. Bei Verwendung von reinen  
25 Pigmenten ohne Hilfs- und/oder Füllstoffe, kann die Farbstoffmenge noch weiter reduziert werden.

- Erfindungsgemässe PAR-Giesslösungen aus PAR der Formel (I) gemäss Anspruch 1, welche in Methylenchlorid gelöst sind, enthalten mindestens ein nicht-ionisches Polyol-  
30 Tensid wie beispielsweise ein Polyethylen-Polypropylen-Block-Copolymer und/oder einen Farbstoff wie beispielsweise „C.I. Solvent Yellow 93“ oder „Solvent yellow 202“, besonders bevorzugt „C. I. Solvent Yellow 93“.

Der Farbstoff kann beispielsweise in Aceton, Butylacetat oder Methylenchlorid, gelöst

und dann der Giesslösung bis zur gewünschten Menge zudosiert werden. Besonders bevorzugt wird der Farbstoff in Methylenchlorid gelöst.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung ist der Farbstoff wie beispielsweise

- 5 „C.I. Solvent Yellow 93“ bereits in einem nicht-ionisches Polyol-Tensid enthalten und kann als Gemisch mit diesem in Methylenchlorid gelöst werden. Die zum Erreichen der, für eine gleichmässige Wärmeaufnahme bei Bestrahlung mit IR, notwendige Farbstoffmenge „C.I. Solvent Yellow 93“ von 0,01 % enthält bereits genügend Polyol-Tensid um die störenden thixotropen Eigenschaften zu unterdrücken.

10

Erfindungsgemäss enthalten PAR-Giesslösungen mindestens ein nicht-ionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol) und Poly(tetramethylenoxid), wobei die genannten Tenside als Homopolymer, Copolymer, Block-Copolymer oder als Gemisch verwendet werden können.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführung enthalten erfindungsgemässe PAR-Giessfolien mindestens ein Polyethylen-Polypropylen-Block-Copolymer mit einem mittleren Molgewicht von 6.000 bis 10.000.

- 20 Erfindungsgemäss enthalten PAR-Giesslösungen in Methylenchlorid ein nicht-ionisches Polyol-Tensid in einer Menge von 0,001 bis 2 %, bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 0,15 %.

- 25 Erfindungsgemäss enthalten PAR-Giesslösungen in Methylenchlorid den Farbstoff „C.I. Solvent Yellow 93“ in einer Menge von 0,001 bis 2 %, bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 0,15 %.

Geeignete Konzentrationen für die erfindungsgemässen PAR-Giesslösungen in Methylenchlorid reichen von 10 % bis zur Löslichkeitsgrenze.

- 30 Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 bis 25 %, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 24 %.

Die Herstellung der Membranen erfolgt, indem die PAR-Folien im aufgeheizten und erweichten Zustand mittels Tiefziehen in einer Tiefziehform verformt werden. Dies

kann beispielsweise durch Anwendung von Luftdruck oder Vakuum oder durch Formpressen mit einem mechanischen Stempel erfolgen. Diese Tiefziehverfahren können auch miteinander kombiniert eingesetzt werden, wie beispielsweise Formpressen und Vakuumformen.

5

Der Aufheizvorgang erfolgt vorzugsweise durch Bestrahlung mit Infrarotlicht.

Die fertig geformten Membranen werden anschliessend mittels eines mechanischen Verfahrens beispielsweise mit einem Messer oder einer Stanze, oder berührungslos, 10 beispielsweise mit Hilfe eines Wasserstrahls oder eines Lasers aus der Folie ausgeschnitten. Vorzugsweise werden die geformten Membranen ausgestanzt oder mit einem Laser geschnitten.

Anschliessend werden die Membranen am äusseren Umfang mit einem Trägerring aus 15 Kunststoff oder Metall und mit einer Spule mit Anschlusskontakten verbunden und als Mikrofon- oder Lautsprechermembran zusammen mit einem Permanentmagneten in entsprechende Vorrichtungen zur Umwandlung oder Erzeugung akustischer Signale eingebaut.

20 Zur Herstellung von Polyarylat-Giessfolien werden die erfindungsgemässen Polyarylat-Giesslösungen mittels eines geeigneten Giessers auf einen Träger aufgebracht, nach einer Vortrockenzeit von diesem Träger abgezogen und anschliessend vollständig getrocknet.

25 In einer besonderen Ausführungsform wird der Giessfilm mittels eines geeigneten Giessers oder einer Rakel (doctor blade) auf eine Glasunterlage aufgebracht, vortrocknet, abgezogen und bis zur gewünschten Restkonzentration an Lösungsmittel endgetrocknet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Giessfilm mittels eines 30 geeigneten Giessers auf einen Endlosträger aufgebracht, vortrocknet, abgezogen und bis zur gewünschten Restkonzentration an Lösungsmittel endgetrocknet.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Endlosträger ein einseitig poliertes oder mattiertes Stahlband von 20 bis 100 m Länge oder eine polierte oder mattierte

## 10

Edelstahlwalze von 5 bis 25 m Umfang.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Vortrocknung bis zum Abziehen des vorgebildeten Films direkt durch Infrarot- oder Mikrowellenbestrahlung, elektrische  
5 Heizung oder indirekt durch Beaufschlagung mit erwärmter Luft.

In einer bevorzugten Ausführungsform hat die PAR-Folie nach dem Abziehen einen Lösungsmittelgehalt von 5 bis 15 %. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Endtrocknung bis zur gewünschten Restkonzentration an Lösungsmittel in  
10 einem beheizbaren Nach Trockenschrank (drying cabinet) durch direkte und/oder indirekte Heizung. Besonders bevorzugt erfolgt die Endtrocknung freitragend.

Die Heizung kann direkt durch Infrarot- und/oder Mikrowellenheizung und/oder indirekt durch die Beaufschlagung mit temperierter Luft erfolgen.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die PAR-Folie mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 20 m/min, vorzugsweise bei 2 bis 5 m/min transportiert. Hierbei kann die Endtrocknung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 200 °C durchgeführt werden. Nach der Endtrocknung hat die erfindungsgemässe PAR-Folie eine durchschnittliche  
20 Stärke von 5 bis 200 µm und einen Lösungsmittelgehalt von unter 1,5 %.

Die Eigenschaften der erfindungsgemässen PAR-Giessfolien lassen sich durch Beschichtungen noch weiter optimieren. Solche Beschichtungen können beispielsweise aus einer Lösung aufgetragen oder als Folie bzw. Schicht auflaminiert werden. Dadurch  
25 können z. B. die Dämpfungseigenschaften weiter verbessert werden.

Die Lösungsbeschichtung kann beispielsweise mittels Walzenauftrag, Rakelauftrag oder Sprühauftrag erfolgen. Für die Lösungsbeschichtung eignen sich beispielsweise Lösungen von Polyurethanen (PUR) oder Acrylaten in geeigneten Lösungsmitteln. Für die Laminierbeschichtung eignen sich Folien aus PE, PP oder PUR. Für die  
30 Laminierung können ungereckte, mono- oder biaxial gereckte Giessfolien oder extrudierte Folien verwendet werden, indem eine dauerhafte und ausreichend hohe Haftung zwischen den einzelnen Schichten beispielsweise mittels eines zusätzlichen Klebstoffauftrags (Kaschierung) oder als echte Laminierung durch Druck- und Temperaturanwendung herbeigeführt wird.

Nach der Trocknung, gegebenenfalls nach einer weiteren Beschichtung und gegebenenfalls einer Vorkonfektionierung beispielsweise durch Rollenschneiden, kann die erfindungsgemässe PAR-Giessfolie wie vorstehend beschrieben in einer Tiefziehapparatur zu Membranen weiter verarbeitet werden.

5

### Beispiele

Obwohl die Ausführung der vorliegenden Erfindung durch die angeführten erfindungsgemässen Beispiele 1 bis 4 vollständig offenbart wird, können aufgrund der beanspruchten Variationen der Verfahrensparameter noch zahlreiche weitere erfindungsgemässe Beispiele durchgeführt werden. Beispiele, die durch Umsetzen dieser, innerhalb der in der Beschreibung und in den Ansprüchen definierten Variationen durchgeführt werden, sollen als erfindungsgemässe Beispiele gelten und in den Schutzbereich dieser Patentanmeldung fallen.

15

#### Beispiel 1

Als Ansatzgrösse für die Produktion wurden 600 kg Polyarylat „U-Polymer 100“ von UNITIKA der Formel (I), mit  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Wasserstoff}$  sowie  $R^5 = R^6 = \text{Methyl}$ , in 2062 kg Methylenchlorid eingewogen und im Verlauf von 3 h bei Raumtemperatur und weiteren 3 h bei 39 °C unter ständigem Rühren gelöst. 300 g Farbstoff „C.I. Solvent Yellow 93“ von BAYER wurden während des Rührens als Pulver zugegeben. Der Lack wies einen Feststoffanteil von 22,5 % auf. Aus dem Lack wurden Folien mit 100 µm Filmstärke und ca. 110 cm Breite hergestellt.

#### 25 Beispiel 2

Für Handgüsse wurden 0,3 bis 2,0 kg Lacke mit einem Polymeranteil von 15 bis 24 %, durch Lösen von PAR „U-Polymer 100“ von UNITIKA der Formel (I), mit  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Wasserstoff}$  sowie  $R^5 = R^6 = \text{Methyl}$ , in Methylenchlorid im Verlauf von 3 h bei Raumtemperatur und weiteren 3 h bei 39 °C unter ständigem Rühren hergestellt. Die Lacke für Handgüsse enthielten einen Farbstoff und/oder Tensidanteil von 0,01 %. Aus den Lacken wurden Handgüsse im DIN-A4-Format mit oder ohne Einfärbung in einer Filmstärke von 15 bis 100 µm hergestellt.

**Beispiel 3**

- Für Handgüsse wurden 0,3 bis 2,0 kg Lacke mit einem Polymeranteil von 15 bis 24 %, durch Lösen von PAR „U-Polymer 100“ von UNITIKA der Formel (I), mit  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Wasserstoff}$  sowie  $R^5 = R^6 = \text{Methyl}$ , in Methylenchlorid im Verlauf von 3 h bei
- 5 Raumtemperatur und weiteren 3 h bei 39 °C unter ständigem Rühren hergestellt. Die Lacke für Handgüsse enthielten einen Farbstoff und/oder Tensidanteil von 0,001 %. Aus den Lacken wurden Handgüsse im DIN-A4-Format mit oder ohne Einfärbung in einer Filmstärke von 15 bis 100 µm hergestellt.

10 **Vergleichsbeispiel**

- Für Handgüsse wurden 0,3 bis 2,0 kg Lacke mit einem Polymeranteil von 15 bis 24 %, durch Lösen von PAR „U-Polymer 100“ von UNITIKA der Formel (I), mit  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Wasserstoff}$  sowie  $R^5 = R^6 = \text{Methyl}$ , in Methylenchlorid im Verlauf von 3 h bei
- 15 Raumtemperatur und weiteren 3 h bei 39 °C unter ständigem Rühren hergestellt. Die Lacke für Handgüsse enthielten keinen Farbstoff und/oder Tensidanteil. Aus den Lacken wurden Handgüsse im DIN-A4-Format in einer Filmstärke von 15 bis 100 µm hergestellt.

**Beispiel 4**

- 20 Lackproben der Lacke aus den Beispielen 2 und 3, sowie dem Vergleichsbeispiel mit jeweils 22,5 % Polymeranteil wurden zu bestimmten Zeiten nach Herstellung der gebrauchsfertigen Lösungen bezüglich ihres thixotropen Verhaltens beobachtet. Hierzu wurden Proben der Lacke jeweils in 5 verschiedene Gefässe übergeführt. Nach 30 min, 4 h, 8 h, 20 h und nach 1 bis 4 Wochen wurden, soweit möglich, Folien im Handguss-
- 25 verfahren hergestellt. Die Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

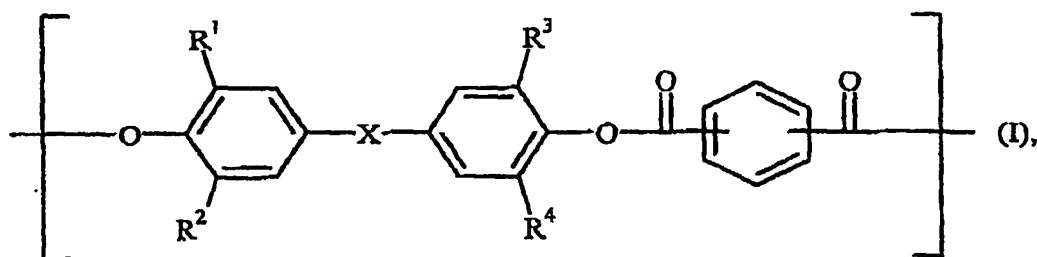
Lack	nach 30 min	nach 4 h	nach 8 h	nach 20 h	nach 4 Wochen
Beispiel 1	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung
Beispiel 2	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung
Beispiel 3	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung	gebrauchsfähige stabile Lösung ohne Eindickung
Vergleichs- beispiel	beginnende Eindickung	starker Anstieg der Viskosität	Lösung ist gelartig und nicht mehr verwendbar	festes Gel, beim Umstülpen keine Bewegung mehr zu erkennen	festes Gel, beim Umstülpen keine Bewegung mehr zu erkennen

**Ansprüche**

1. Tiefgezogene Membranen aus Polyarylat-Giessfolien, mindestens enthaltend ein Polyarylat mit einer Struktureinheit der Formel

5

10



worin

$R^1, R^2, R^3, R^4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy oder Halogen sind und

15

X eine Gruppe der Formel  $-CR^5R^6-$  repräsentiert, wobei  $R^5$  und  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy, Phenyl oder Halogen sind.

20

2. Tiefgezogene Membranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1 = R^2$  und  $R^3 = R^4$  sind und jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl repräsentieren.

25

3. Tiefgezogene Membranen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$  sind und Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl repräsentieren.

4. Tiefgezogene Membranen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^5$  und  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander  $C_{1-4}$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl repräsentieren.

30

5. Tiefgezogene Membranen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 in einer Stärke von 5 bis 200  $\mu m$ , vorzugsweise 5 bis 100  $\mu m$ .



## 15

6. Verwendung der tiefgezogenen Membranen gemäss Ansprüchen 1 bis 5 als Membranen für Schallwandler für akustische Anwendungen, vorzugsweise als Mikrofon- und/oder Lautsprechermembranen.
- 5 7. Verwendung nach Anspruch 6 in Mikrofonkapseln, Mobiltelefonen, Freisprechanlagen, Funkgeräten, Hörgeräten, Kopfhörern, Kleinstradios, Computern, PDAs und/oder Signalgebern.
- 10 8. Giessfolien aus Polyarylat der Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein nicht-ionisches Polyol-Tensid und/oder einen Farbstoff, bevorzugt einen Farbstoff wie beispielsweise „C.I. Solvent Yellow 93“ oder „Solvent yellow 202“, besonders bevorzugt „C.I. Solvent Yellow 93“ enthalten.
- 15 9. Polyarylat-Giessfolien nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Polyol-Tensid aus der Gruppe bestehend aus Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol) und Poly(tetramethylenoxid) ausgewählt und als Homopolymer, Blockpolymer, Block-Copolymer oder einem Gemisch davon, vorzugsweise als Polyethylen-Polypropylen-Block-Copolymer verwendet wird.
- 20 10. Polyarylat-Giessfolien nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie das nicht-ionische Tensid und/oder den Farbstoff in einer Menge von 0,001 bis 2 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,15 % enthalten.
- 25 11. Giesslösungen für die Herstellung von Polyarylat-Giessfolien aus Polyarylat der Formel (I) gemäss Anspruch 1, das in Methylenchlorid gelöst ist, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein nicht-ionisches Polyol-Tensid und/oder einen Farbstoff, bevorzugt einen Farbstoff wie beispielsweise „C.I. Solvent Yellow 93“ oder „Solvent yellow 202“, besonders bevorzugt „C.I. Solvent Yellow 93“
- 30 enthalten.

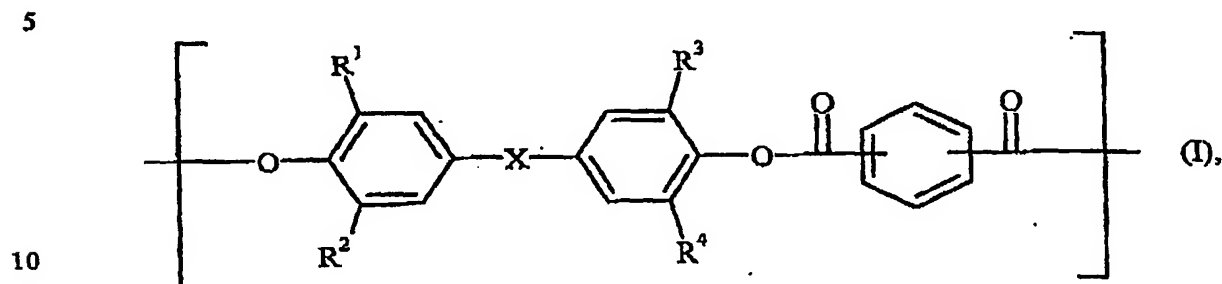
12. Polyarylat-Giesslösungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Polyol-Tensid aus der Gruppe bestehend aus Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol) und Poly(tetramethylenoxid) ausgewählt und als Homopolymer, Copolymer, Block-Copolymer oder ein Gemisch davon, vorzugsweise als Polyethylen-Polypropylen-Block-Copolymer verwendet wird.
13. Polyarylat-Giesslösungen nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein nicht-ionisches Polyol-Tensid in einer Menge von 0,001 bis 2 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,15 % enthalten.
14. Polyarylat-Giesslösungen nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Farbstoff „C.I. Solvent Yellow 93“ in einer Menge von 0,001 bis 2 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,15 % enthalten.
15. Polyarylat-Giesslösungen nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Polyarylat in einer Menge von mindestens 10 %, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 25 % und besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 24 % enthalten.
16. Verfahren zur Herstellung von tiefgezogenen Membranen gemäss den Ansprüchen 1 bis 5 aus Polyarylat-Giessfolien gemäss den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyarylat-Giessfolien, gegebenenfalls nach einer Vorkonfektionierung wie beispielsweise Rollenschneiden, durch Bestrahlung mit Infrarotlicht erwärmt, danach mittels Tiefziehen zu Membranen verformt und gegebenenfalls anschliessend konfektioniert werden.
17. Verfahren zur Herstellung der Polyarylat-Giessfolien gemäss den Ansprüchen 8 bis 10 aus Polyarylat-Giesslösungen gemäss den Ansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyarylat-Giesslösungen auf einen Träger aufgebracht, nach einer Vortrockenzeit von diesem Träger abgezogen und anschliessend vollständig getrocknet werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyarylat-Giesslösungen auf einen Endlosträger aufgebracht werden.

17

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die endgetrocknete Polyarylat-Giessfolie eine durchschnittliche Stärke von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  aufweist.
- 5 20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyarylat-Giessfolien gemäss den Ansprüchen 8 bis 10 zusätzlich durch Lösungsauftrag oder Laminierung beschichtet werden.

**Zusammenfassung**

Beschrieben werden tiefgezogene Membranen aus Polyarylat-Giessfolien, mindestens enthaltend ein Polyarylat mit einer Struktureinheit der Formel



worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy oder Halogen ist und

15 X eine Gruppe  $-(CR^5R^6)-$  repräsentiert, wobei  $R^5$  und  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy, Phenyl oder Halogen sind.

Weiterhin beschrieben wird die Verwendung der genannten von tiefgezogenen Membranen aus Polyarylat-Giessfolien als Schallwandler, vorzugsweise als Mikrofon- oder Lautsprechermembranen.

20 Es werden gefärbte Polyarylat-Giessfolien zur Herstellung dieser Membranen, Polyarylat-Giesslösungen zur Herstellung der Giessfolien beschrieben.

Weiterhin werden Verfahren zur Herstellung von tiefgezogenen Membranen aus Polyarylat-Giessfolien und Herstellung von Polyarylat-Giessfolien beschrieben.

25

30

Basel, 28. Juni 2002

Dr. B. Gallasch